Ueber

lumineszierende Stoffe und die Radioaktivität des Urans

Wilhelm Ducca.

München 1905
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber

lumineszierende Stoffe und die Radioaktivität des Urans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät Sektion II

der Königl. Bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 2. November 1905

von

Wilhelm Ducca

aus Frankfurt a/M.

München 1905

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Meiner teuren Mutter

in aufrichtiger Dankbarkeit

gewidmet.

Herrn Professor Hofmann, unter dessen liebenswürdiger Anleitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat von Baeyer spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0159

Die Fähigkeit der Materie, sichtbare Strahlen auszusenden, tritt ganz allgemein bei Glühhitze auf, während Lichtentwickelungen ohne Temperaturerhöhung als Ausnahmefälle gelten müssen. Der wesentliche Unterschied zwischen dem Temperaturleuchten und der mit „Lumineszenz" bezeichneten Fähigkeit des Selbstleuchtens bei gewöhnlicher Temperatur besteht darin, daß im ersten Falle Wärme, das ist kinetische Energie der Moleküle, im zweiten dagegen andere Energiearten in Licht, also strahlende Energie umgesetzt werden. Je nach der Art der die Lumineszenz hervorrufenden Vorgänge unterscheidet man verschiedene Klassen. Ist die erregende Energie eine mechanische, wie Reibung, dann spricht man von „Tribolumineszenz", ist sie dagegen strahlende, wie z. B. Licht oder Kathodenstrahlen, so spricht man von „Photolumineszenz".

Die Photolumineszenz kann wiederum in zwei verschiedenen Formen auftreten, als „Fluoreszenz" und „Phosphoreszenz". Viele Körper leuchten nur während der Dauer der Einwirkung des Lichtes hell auf, sie sind fluoreszierend, andere dagegen absorbieren gleichsam das Licht und senden es eine Zeitlang im Dunkeln wieder aus, sie sind phosphoreszierend. Ein scharf begrenzter Unterschied scheint zufolge den Arbeiten von Becquerel[1]) und Wiedemann[2]) nicht zu bestehen, da von diesen beiden nachgewiesen wurde, daß die meisten fluoreszierenden Körper auch die Eigenschaft der Phosphoreszenz besitzen. Somit läßt sich nach ihrer Ansicht die Fluo-

[1]) Ann. de chim. et phys., III. série, T. 55.

[2]) Wied. Ann. 34, 449.

reszenz als eine nach unmeßbar kurzer Zeit erlöschende Phosphoreszenz betrachten. Wenn auch die genannten Forscher nachweisen konnten, daß die Phosphoreszenz eine verbreitetere Eigenschaft ist, als man ursprünglich angenommen hatte, so kommen als eigentliche „Phosphore", das heißt Körper, deren Phosphoreszenz für das unbewaffnete Auge erkennbar ist, nur wenige in Betracht. Natürliche Phosphore sind: Diamant, Kalkspat und gewisse Varietäten von Flußspat; künstliche: die Sulfide der Erdalkalien und des Zinks.

Die Kenntnis der phosphoreszierenden Stoffe reicht ziemlich weit zurück. Anfang des 17. Jahrhunderts erhielt ein Schumacher, Vincentius Casciorolus, aus Bologna, der sich mit Alchemie beschäftigte, den ersten Leuchtstein durch Verglühen von Schwerspat mit Mehl; 1624 erschien über die neuen „Bologneser Leuchtsteine", wie sie genannt wurden, eine Abhandlung von dem französischen Chemiker Poterius. Genauere Angaben über die Herstellung der Leuchtsteine sind dort nicht zu finden, sondern nur ganz abenteuerliche Vorstellungen über deren Bedeutung.[1]) In der Mitte des 18. Jahrhunderts kam ein deutscher Alchemist namens Balduinus zu der Entdeckung, daß durch Verglühen von Kalkspat ebenfalls Leuchtsteine erhalten werden können.

Im Laufe der Zeit wurden noch mehrere andere Methoden zur Bereitung von Phosphoren angegeben. So erhielt ein englischer Chemiker, Canton, einen Kalkphosphor durch Glühen von Austernschalen mit Schwefel. Diese Methode wurde 1834 von J. Osann[2]) noch weiter ausgearbeitet. Osann behandelte zum ersten Male das Gebiet der leuchtenden Materien vom rein wissenschaftlichen Standpunkt aus. Er verwendete bei der Herstellung von Kalkphosphoren aus Austernschalen an Stelle von Schwefel Realgar und Schwefelantimon. Ersteres verlieh den Phosphoren teils blaue teils violette, letzteres grüne Leuchtfarbe.

[1]) Nähere Angaben über diese ersten geschichtlichen Daten finden sich in einer Arbeit über „Bologneser Leuchtsteine" von Herrn Dr. Vanino in den Heften über Neueste Erfindungen und Erfahrungen, 1903.

[2]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chemie, 2. Reihe, 3.

Später folgten eine ganze Reihe bedeutender Arbeiten über die Erdalkaliphosphore, von denen erwähnt seien die Arbeiten von Lecoq de Boisbaudrau,[1]) Verneuil[2]) und von Klatt und Lenard.[3])

Während bis dahin nur an den Erdalkalisulfiden die Eigenschaft der Phosphoreszenz beobachtet worden war, entdeckte Sidot[4]) im Jahre 1866 die gleiche Fähigkeit an dem hexagonalen Zinksulfid. Zur Darstellung von kristallisiertem Zinksulfid erhitzte Sidot amorphe Zinkblende im Schwefeldioxydstrom, bis nach 2 Stunden Sublimation begann. An den kälteren Teilen des Rohres setzte sich das Schwefelzink in kristallisierter Form ab. Diese Kristalle phosphoreszierten mit starkem Licht, dessen Intensität die der Erdalkaliphosphore weit übertraf.

Nach Arnold[5]) kann die Sublimation des Schwefelzinks auch im Stickstoff- oder Schwefelwasserstoffstrom vorgenommen werden. Das Schwefelzink zerfällt in der Glühhitze in seine Bestandteile, in Zink- und Schwefeldampf, die sich bei niederer Temperatur wieder vereinigen und als Kristalle abscheiden.

Dieses umständliche Verfahren zur Herstellung der nach ihrem Entdecker benannten „Sidotschen Blende“ ersetzte Henry[6]) durch ein wesentlich einfacheres. Er erhitzte amorphes Schwefelzink im Porzellantiegel bis zur Weißglut. Als Ausgangsmaterial für seine Präparate diente ihm nicht wie Sidot natürliche Zinkblende, sondern reines Zinkchlorid, welches er durch Fällen mit Schwefelammonium in Zinksulfid überführte. Dabei fand Henry, daß nicht jedes Zinksulfid beliebiger Herkunft gleich gute Phosphore lieferte. So blieb der Leuchteffekt bei Präparaten aus Zinksulfat-nitrat oder -oxalat vollkommen aus. Auch glaubte Henry, daß Beimengungen an Mangan, Blei, Lithium, Thallium, Strontium, Wismut und Alkalien die Phosphoreszenz verhindern. Er kommt auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Schluß, nur ganz reines Zinksulfid könne Phosphoreszenzvermögen besitzen.

---

[1]) Compt. rend. 103, 468.
[2]) Compt. rend. 104, 1680.
[3]) Wied. Ann. 38, 90.
[4]) Compt. rend. 63, 188.
[5]) Ann. 297, 324.
[6]) Compt. rend. 115, 505.

Bei genauerer Betrachtung findet sich ein Widerspruch in Henrys Angaben. Es ist nämlich kaum zu bezweifeln, daß Zinksulfat infolge seiner ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit in weitaus reinerer Form erhalten werden kann als das stark hygroskopische Zinkchlorid. Zinksulfat wird somit auch ein bedeutend reineres, von Beimengungen freies Zinksulfid liefern als Zinkchlorid.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Aktivität des Urans versuchte ich zum Nachweis der α-Strahlen gut phosphoreszierende Zinkblende herzustellen und benutzte hierzu die von Henry gegebene Vorschrift, erhielt aber aus Chlorzink nur schwach leuchtendes Sulfid, während Zinksulfat absolut unbrauchbare Resultate lieferte. Unter 15 Präparaten Sidotscher Blende, die aus sorgfältigst gereinigtem Zinkammonsulfat hergestellt worden waren, fand sich auch nicht eines, das nach Belichtung mit direktem Sonnenlicht oder dem durch eine Quarzlinse konzentriertem Licht einer Bogenlampe von 20 Ampères sichtbar phosphoresziert hätte. Da nun Zinkammonsulfat durch Umkristallisieren in völlig reinem Zustand erhalten wird, so folgt aus dem negativen Ergebnis der so gewonnenen Blenden in direktem Gegensatz zu Henrys Behauptungen, daß reines Zinksulfid an sich nicht leuchtet, sondern daß die Phosphoreszenz dieses Körpers erst durch gewisse Beimengungen hervorgerufen wird.

Damit steht im Einklang, daß gewöhnliches, also wohl unreines Zinkchlorid des Handels verhältnismäßig gute Resultate liefert, während aus einem Kahlbaumschen Präparat, für dessen Reinheit garantiert wird, nur schwach leuchtende Blenden resultierten.

Als ferner eine gut leuchtende Blende der Firma Buchler & Co. in Braunschweig nach den gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse auf Zinksulfid verarbeitet und letzteres möglichst sorgfältig gereinigt wurde, entstand aus diesem Sulfid ein wesentlich geringer leuchtendes Präparat als das Ausgangsprodukt.

Zieht man in Betracht, daß die Beimengungen des Zinkchlorids zum größten Teil auch in dem Sulfidniederschlag enthalten sein müssen, da sie entweder durch Schwefelammonium

fällbar sind, oder soweit dies nicht der Fall ist, durch Auswaschen aus dem stark voluminösen Niederschlag von Schwefelzink nicht genügend entfernt werden können, so ergibt sich, zur weiteren Bestätigung der bereits oben angeführten Annahme, als Gesamtresultat aus den vorhergehenden Erwägungen, daß die Phosphoreszenz des Zinksulfids durch die im Zinkchlorid vorhandenen Verunreinigungen hervorgerufen wird. War diese Annahme richtig, so mußten aus reinstem Zinkammonsulfat durch Zusatz von gewissen Beimengungen gutleuchtende Präparate erhalten werden, wie die praktische Erfahrung auch vollauf bestätigte.

Die ersten dahin zielenden Versuche ergaben teils negative, teils wenig brauchbare Resultate. Zuerst wurden dem Zinkammonsulfat Chlorkalium und Chlornatrium beigemengt, wobei nur schwach leuchtende Blenden entstanden; Chlornatrium lieferte allerdings etwas bessere Resultate als Chlorkalium. Hieraus ergab sich, daß ein Zusatz von Alkalisalz zum Eintreten der Phosphoreszenz beiträgt, und die Möglichkeit lag vor, daß sich durch weitere Zusätze neben dem Alkalisalz die Phosphoreszenz noch erhöhen ließ. In der Tat erhielt ich etwas bessere Resultate, als ich außer Alkalichlorid dem Zinkammonsulfat noch Wismut-, Kupfer- und Mangansalz zusetzte. Doch stand die Intensität des Phosphoreszenzlichtes dieser Präparate noch weit hinter der Intensität der aus gewöhnlichem Zinkchlorid erhaltenen Blenden zurück. Zusätze von 1 : 5000 Thallium und Chromsalz hatten jede Phosphoreszenz ausgelöscht.

Bei der Entscheidung der Frage, welche Zusätze für die Sidotsche Blende erforderlich sind, konnte die Analyse des Chlorzinks, welches immer relativ gute Resultate geliefert hatte, einige Anhaltspunkte bieten. In diesem Zinkchlorid waren analytisch nachweisbar in geringen Mengen: Blei, Nickel, Eisen, Calcium, Silicium. Dagegen fand sich relativ viel Kalium, Natrium und Magnesium vor. Blei und Eisen können nicht in Betracht kommen, da sie bei dem Versetzen der Zinkchloridlösung mit Ammoniak als Hydroxyde ausscheiden und demgemäß vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Nickel und Calcium als Zusätze ergaben keine positiven Resultate.

Es blieben als wesentliche Beimengungen nur noch Kalium, Natrium und Magnesium zu berücksichtigen. Jedes dieser Metalle für sich allein dem Zinkammonsulfat zugesetzt, rief noch keine kräftige Phosphoreszenz hervor. Dagegen erhielt ich sehr gute Resultate, als ich Kalium- und Magnesiumchlorid dem Zinkammonsulfat zusetzte. Die so dargestellten Präparate leuchteten mit starkem grünen Licht. Mit noch besserem Erfolg läßt sich an Stelle des Chlorkaliums Chlornatrium verwenden. Mit letzterem erhielt ich immer gleichmäßig gute Resultate, während dies bei Chlorkalium nicht der Fall ist; die Phosphoreszenz der Blenden mit diesem Salz ist bald schwächer bald stärker. Statt Magnesiumchlorid leistet gleich gute Dienste Magnesiumsulfat, nicht aber gilt dies, wenn an Stelle von Alkalichlorid Alkalisulfat verwendet wird. Denn mit Natrium- oder Kaliumsulfat und Magnesiumsalz als Zusätzen leuchteten die Präparate bedeutend geringer. Demnach ist ein Gehalt an Chlor für die Phosphoreszenz vorteilhaft.

Da bis dahin als Beimengungen an Alkali- und Magnesiumsalz die gewöhnlichen Präparate des Handels verwendet worden waren, so blieb noch immer die Möglichkeit, daß nicht diese beiden Salze selbst, sondern von ihnen wiederum mitgeführte Beimengungen die eigentlichen Urheber der Phosphoreszenz seien. Um dies des näheren zu untersuchen, reinigte ich Chlornatrium und Magnesiumsulfat durch mehrfaches Umkristallisieren und verwendete die sorgfältig gereinigten Präparate als Zusätze zu Zinkammonsulfat. Da auch hiermit die gleichen Resultate erhalten wurden wie mit den gewöhnlichen Substanzen, so kann man wohl mit Bestimmtheit sagen:

Alkalichlorid und Magnesiumsalz sind selbst als wirksame Bestandteile für die Sidotsche Blende zu betrachten.

Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich noch besonders durch folgenden Versuch bestätigen:

Eine Mischung von 20 Teilen Zinkammonsulfat, 5 Teilen Chlornatrium und 0,2 Teilen Magnesiumsulfat wurde mit Ammoniak versetzt und nach dem Filtrieren Schwefelwasserstoff in die stark alkalische Flüssigkeit eingeleitet. Das erhaltene Zink-

sulfid ergab nach dem Glühen sehr gut leuchtende Blende. Das Filtrat der Sulfidfällung, welches neben Schwefelammon nur noch Magnesium- und Alkalisalz enthalten konnte, wurde zur Fällung einer zweiten, gleichgroßen Portion Zinkammonsulfat verwendet. Auch dieses Sulfid leuchtete nach dem Glühen mit gleicher Intensität wie das zuerst erhaltene Sulfid. Mit etwas geänderter Anordnung läßt sich der Versuch folgendermaßen ausführen. Man braucht nur in eine ammoniakalische Lösung der abgewogenen Mengen von Magnesiumsalz und Alkalichlorid Schwefelwasserstoff einzuleiten und nach sorgfältigem Filtrieren die Lösung zu der entsprechenden Menge Zinkammonsulfat zuzugeben. Ein Teil des Zinks fällt durch das in der Lösung enthaltene Ammonsulfhydrat aus; zur quantitativen Abscheidung leitet man noch Schwefelwasserstoff ein. Das abgeschiedene Sulfid gibt einen sehr guten Phosphor.

Aus diesen Versuchen folgt, daß zur Erregung von Schwefelzink durch Chloralkali und Magnesiumsalz nicht etwa Beimengungen dieser Stoffe in Frage kommen, sondern daß reines Alkali- und reines Magnesiumsalz genügen, um die Phosphoreszenz der Zinkblende zu bewirken.

Außer Alkalichlorid und Magnesiumsalz kommen bei dem Zinksulfid noch andere Metalle beziehungsweise deren Salze als wirksam in Betracht für die Phosphoreszenz. Wie sich jedoch bald herausstellte, sind die beiden erstgenannten Zusätze stets notwendig, denn ohne ihre Gegenwart kommt keine Phosphoreszenz zustande, und man kann durch weitere Metallzusätze nur die Phosphoreszenz des mit Alkalichlorid und Magnesiumsalz vermengten Zinksulfids in verschiedener Hinsicht modifizieren. So erhielt ich durch Zusatz von Manganosalz (Mangansulfat) im Verhältnis von 1 : 5000 eine mit prachtvoll goldgelber Farbe leuchtende Blende, die auch ganz hervorragende Tribolumineszenz zeigte, so daß z. B. die in einer Glasflasche eingeschlossenen Stücke beim Schütteln weithin sichtbar aufblitzten. Dagegen gibt Manganosulfat für sich allein als Beimengung zu Zinkammonsulfat keinen Erfolg.

Vollständig negative Resultate lieferten auch bei Gegen-

wart von Kaliummagnesiumsalz Eisen, Nickel und Kobalt. Chrom beeinträchtigte die Phosphoreszenz stark. Dagegen erhöhten Zusätze von Kadmium, Uran, Wismut, Kupfer, Zinn und Selen die Leuchtintensität. Kadmium erzeugte in gleicher Weise wie Mangan gelbes Phosphoreszenzlicht; ebenso Strontium und Calcium.

Alle hier gemachten Angaben beziehen sich nur auf Präparate, die außer Zinkammonsulfat und dem betreffenden Metallzusatz noch Magnesiumsulfat und Chlornatrium als wesentliche Erreger enthalten. Daß geringe Mengen Kupfer: $\frac{1}{10\,000}$ gute Phosphoreszenz bewirken, fand auch H. Grüne;[1]) doch sind Einzelheiten des von ihm benützten Verfahrens nicht bekannt geworden.

Während Alkalichlorid und Magnesiumsulfat in relativ großer Menge, nämlich bis zu 2%, dem Zinkammonsulfat zugesetzt werden können, ohne wesentliche Änderung der Leuchtintensität der Blenden hervorzurufen, trifft dies für die übrigen Metalle nicht zu. Die praktische Erfahrung hat ergeben, daß das richtige Mengenverhältnis, in welchem die Zusätze enthalten sein dürfen, 1 : 5000 beträgt. Wird die Menge des Metallzusatzes erhöht, so nimmt die Phosphoreszenz ab. Wird z. B. Kupfer im Verhältnis 1 : 1000 zugegeben, so sinkt die Phosphoreszenz bereits auf die Hälfte. Wismut im gleichen Verhältnis zugegeben, löscht jede Phosphoreszenz aus. Andererseits kann Mangan in diesem Verhältnis zugesetzt werden, ohne die Leuchtintensität wesentlich zu beeinflussen.

Aus den Erfahrungen, die ich, wie im vorstehenden geschildert, mit der Sidotschen Blende gemacht habe, ergibt sich eine ziemlich weitgehende Analogie dieses Phosphors mit den Erdalkaliphosphoren. Auch bei diesen Körpern ist das reine Sulfid an sich nicht imstande, phosphoreszierend zu wirken, erst durch gewisse Beimengungen kann die Phosphoreszenz hervorgerufen werden. Über die genaueren Verhält-

[1]) Hofmann und Ducca sowie H. Grüne, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3076 und 3407 (1904).

nisse bei dem Calciumsulfid haben Klatt und Lenard[1]) eingehende Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse sie etwa folgendermassen zusammenfaßen:

„Es sind erforderlich als wesentliche Bestandteile für einen gutleuchtenden Calciumphosphor: das Calciumsulfid; eine wirksame Beimengung an Metall wie Mangan, Kupfer, Wismut; und andere farblose Salzbeimengungen, die an und für sich nicht wirksam sind. Diese letzteren Salze sind schmelzbar bei der Temperatur, bis zu der das Calciumsulfid erhitzt werden muß, und überziehen daher dieses mit einem feinen Schmelz, wobei die Masse zusammensintert. Das wirksame Metall verleiht dem Ganzen eine zarte Färbung, welche für die Phosphoreszenz nötig ist."

Sie halten die Behauptung, daß vollkommen reines Calciumsulfid nicht leuchtet, für erwiesen. Denn je mehr sie ein stark leuchtendes Präparat von seinen Beimengungen befreiten, um so schwächer wurde dessen Leuchtintensität. Wenn es nicht gelang, das Präparat vollkommen unwirksam zu machen, so liegt der Grund wohl darin, daß es mit unseren analytischen Methoden nicht möglich ist, die Beimengungen des Calciumsulfids quantitativ zu entfernen, und daß selbst die geringsten Spuren von Schwermetall Phosphoreszenz bewirken. So geben Zusätze von 1 : 10000 Wismut-, 1 : 5000 Kupfer- und 1: 500 bis 1 : 1000 Mangansalz schon sehr gute Leuchteffekte.

Zu dem gleichen Resultat gelangte Visser[2]) auf Grund seiner Versuche. Ebenso wie Klatt und Lenard sagt er:

„Reines Calciumsulfid ist nicht befähigt, die Erscheinung der Phosphoreszenz aufzuweisen."

Er überträgt seine Ansicht auf alle phosphoreszierenden Stoffe beziehungsweise Sulfide:

„Pourqu'un sulfure soit capable de phosphorescer il faut qu'il contienne, en dissolution solide, un composé d'un autre métal qui se trouve en dissociation électrolytique."

---

[1]) Wied. Ann. 38, 107. [2]) Rec. trav. chim., Pays-Bas 20, 435. 22, 133.

Eigenschaften der Sidotschen Blende.

Die gut leuchtenden Präparate sind durch Bogenlicht und Auerlicht in gleicher Weise erregbar wie durch Tageslicht. Die Blenden können nur ein bestimmtes Maximum von Licht aufspeichern, deshalb ruft auch direktes Sonnenlicht keine stärkere Phosphoreszenz hervor als zerstreutes Tageslicht. Es bedarf nur im letzteren Falle einer längeren Belichtung, um die volle Intensität der Phosphoreszenz zu erreichen. Erregend wirken besonders die durch violettes und vielleicht etwas weniger die durch blaues oder grünes Glas hindurchdringenden Sonnenstrahlen. Keine Erregung konnten dagegen die durch rotes oder gelbes Glas dringenden Strahlen hervorrufen. Ja man kann sogar mit Hilfe von roten oder gelben Lichtstrahlen die frisch erregte und darum sehr starke Phosphoreszenz fast augenblicklich beseitigen. Es genügt, das Präparat unter rotem Glas (am besten Signalglas) eine Sekunde lang einer starken Lichtquelle, Sonnenlicht oder Bogenlicht, auszusetzen, um die Phosphoreszenz vollkommen auszulöschen.

Sehr lebhaft und stark erregt wird die Sidotsche Blende durch das Auftreffen von Kathodenstrahlen. Die Phosphoreszenz ist derartig stark, daß sie auch bei vollem Tageslicht weithin zu sehen ist. Eigentümlich ist hierbei, daß unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen auch die sonst nicht phosphoreszierenden Präparate in lebhaftes Leuchten versetzt werden. Fernerhin stimmt die Farbe des durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Phosphoreszenzlichtes nicht immer mit der Farbe der Phosphoreszenz nach Tageslicht überein. Es handelt sich hierbei teilweise um Änderungen der Nuance, teilweise aber um vollkommene Änderung der Farbe. So leuchten Präparate mit einem Zusatz von Kadmium nach Tageslicht gelbgrün, unter Einwirkung von Kathodenstrahlen dagegen grünblau. Blende mit Wismutzusatz phosphoresziert nach Belichtung grün, im Kathodenlicht dagegen hellblau.

Das Phosphoreszenzlicht der stark leuchtenden Präparate mit verschiedenen Metallzusätzen wurde während der Einwirkung

von Kathodenstrahlen spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, daß jedes Schwermetall ein ihm eigentümliches diskontinuierliches Spektrum hervorruft, daß dagegen Blende ohne Schwermetallzusatz, also nur aus Zinkammonsulfat, Chloralkali und Magnesiumsalz gewonnen, kein charakteristisches Spektrum ergibt. Da auch Calciumwolframate durch Kathodenstrahlen zu lebhafter Phosphoreszenz erregt werden, so stellte ich die Spektren von verschiedenen derartigen Präparaten mit Schwermetallzusatz fest und verglich sie mit den Spektren der Sidotschen Blende. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß ein Calciumwolframat und eine Sidotsche Blende mit gleichem Schwermetallzusatz nicht das gleiche Spektrum haben.

Uran als primär aktiver Stoff.

Becquerel[1]) fand als erste Repräsentanten der radioaktiven Materien die durch ihre Fluoreszenz ausgezeichneten Uransalze. So schien zunächst ein Zusammenhang zwischen sichtbarer Lumineszenz, in diesem Falle Fluoreszenz, und unsichtbarer Strahlung gegeben zu sein. Bald zeigte sich jedoch ein ganz wesentlicher Unterschied. Die Uranstrahlung ist nicht abhängig von vorangegangener Belichtung. Man kann die Uransalze monatelang vor Licht beschützt aufbewahren, ohne daß ihre Fähigkeit, lichtdichte Medien durchdringende Strahlen auszusenden, abnimmt. Die Analogie der Uranstrahlen mit den Röntgenstrahlen zeigt sich nicht nur in ihrer Wirkung auf die photographische Platte, sondern auch in ihrem Vermögen, elektrische Ladungen durch die Luft zu zerstreuen. Da die Luft, wie überhaupt alle Gase, bei einem Druck von 10 mm aufwärts die Elektrizität nur schlecht leitet, so folgt, daß die Uranstrahlen die Leitfähigkeit der Luft bedeutend erhöhen, wie dies für Röntgenstrahlen schon früher bekannt war.

Im Gegensatz zu den sichtbaren Lichtstrahlen sind die Uranstrahlen ebenso wie die Röntgenstrahlen nicht brechbar und können nicht durch eine Turmalinplatte oder ein Nicol-

[1]) Henry Becquerel, C. R. 122, 420. 501. 569. 689. 762. 1086.

sches Prisma polarisiert werden. Während aber die Röntgenstrahlen durch einen Magneten nicht abgelenkt werden, konnten sowohl Becquerel[1]) wie Rutherford[2]) die Ablenkung eines Teiles der Uranstrahlen im Magnetfelde nachweisen. Hierin zeigt sich eine Ähnlichkeit mit den Kathodenstrahlen.

Dieser ablenkbare Teil der Uranstrahlen wird β-Strahlung genannt. Er ist photographisch wirksam und durchdringt lichtdichte Medien. Am Elektroskop kann man ihn nur schwierig nachweisen, da er in Gasen zu wenig absorbiert wird, um kräftige Jonisation bewirken zu können. Der nicht ablenkbare Teil, oder die α-Strahlen, besitzt nicht die durchdringende Wirkung der β-Strahlen, sondern wird auch von dünnen Medien leicht absorbiert und bewirkt so Zerstreuung elektrischer Ladungen.

Außer durch die photographische Platte und das Elektroskop kann die Becquerelstrahlung eines Stoffes auch noch durch die Sidotsche Blende nachgewiesen werden. Bringt man in unmittelbare Nähe eines solchen durch längeres Liegen im Dunkeln entleuchteten Präparates eine radioaktive Substanz, so tritt eine eigentümliche intermittierende Lichterscheinung ein, welche Crookes[3]) mit „Scintillieren" bezeichnet. Diese Wirkung ist hauptsächlich den α-Strahlen zuzuschreiben, und wird von Henry Becquerel[4]) und Th. Tommasina[5]) als Tribolumineszenz der von den Teilchen der α-Strahlen erschütterten Zinksulfidkristalle erklärt.

Henry,[6]) Niewenglowsky[7]) und Arnold[8]) wollten an Zinksulfid und anderen phosphoreszierenden Stoffen ebenfalls Beobachtungen einer radioaktiven Wirkung gemacht haben. Ihre Angaben fanden jedoch keine Bestätigung. So gibt S. Curie[9]) an, daß sie trotz zahlreicher darauf gerichteter Bemühungen diese Experimente nicht wiederholen konnte. Ebensowenig gelang es Zerban[10]) mit irgend einem Präparat Sidotscher Blende

[1]) l. c. [2]) Phil. Mag. 47, 109. [3]) Chem. News., April 1903. [4]) Compt. rend. 137, 629. [5]) Compt. rend. 137, 745. [6]) Compt. rend. 122, 312. [7]) Compt. rend. 122, 384. [8]) Wied. Ann. 61, 316. [9]) Mme. S. Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, pag. 3. [10]) Zerban, Dissertation Seite 10, Anm. München 1903.

eine Einwirkung auf die photographische Platte zu erhalten. Alle von mir dahin zielenden Versuche blieben gleichfalls erfolglos. Selbst nach Erregung von starkleuchtenden Präparaten mit direktem Sonnenlicht, oder dem durch eine Quarzlinse konzentrierten Licht einer Bogenlampe von 20 Ampères konnte ich irgendwelche radioaktive Wirkungen weder auf der Platte noch am Elektroskop nachweisen.

Arnold[1]) gibt in einer Arbeit über Lumineszenz an, er habe mit Calciumwolframat nach Belichtung mit Kathodenstrahlen radioaktive Wirkungen auf die photographische Platte erhalten. Meine eigenen Versuche mit Calciumwolframaten und verschiedenen Präparaten von phosphoreszierendem Zinksulfid verliefen immer negativ. Es ist deshalb wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß weder Zinkblende noch Calciumwolframat durch Belichtung oder durch Kathodenstrahlen Radioaktivität annehmen.

Becquerel[2]) hatte die Tatsache, daß die Uranstrahlen nicht von einer einzelnen Verbindung, sondern immer von einer Gruppe von Substanzen, die ein bestimmtes Atom enthalten, ausgesandt werden, bereits an dem Uran nachgewiesen, indem er darlegte, daß die Becquerelstrahlen nicht nur den verschiedenartigsten Verbindungen des Urans, sondern auch dem freien Metall eigentümlich sind. Andererseits gelang es aber, dem Uran vorübergehend seine Aktivität zu nehmen.

Becquerel[3]) fand nämlich, daß aus einer Lösung von Uransalz und Baryumchlorid durch Schwefelsäure die Aktivität des Urans zum Teil mit dem Baryumsulfat ausgefällt wird. Durch 18maliges Wiederholen dieser Operation gelang es, das Uransalz fast vollständig zu entaktivieren.

Bald darauf kam Crookes[4]) zu einem ähnlichen Resultat, indem er Uransalze durch verschiedene Methoden in einen aktiven und einen inaktiven Bestandteil zerlegte. Es kann durch fraktionierte Kristallisation von Uranylnitrat die Aktivität des Urans in den leichter löslichen Teilen des Salzes angehäuft

[1]) Arnold, Wied. Ann. 61, 324. [2]) C. R. 124, 800. [3]) Compt. rend. 133, 977—980. [4]) Proc. Royal. Soc. 66, 409.

werden. Die ersten Fraktionen wirkten gar nicht mehr auf die photographische Platte, während die Wirksamkeit der letzten Fraktion gegenüber dem ursprünglichen Material bedeutend erhöht war.

Beim Extrahieren mit Äther blieb der aktive Bestandteil von Uranylnitrat in den vom Äther nicht gelösten Bestandteilen zurück. Durch Ammoniak läßt sich bei unvollständiger Fällung die Aktivität in dem zuerst ausfallenden Hydratniederschlag anhäufen. Beim Auflösen der Hydroxydfällung mit Ammoniumkarbonat blieb ein kleiner Rückstand, der in der Hauptsache Eisen enthielt und starke Aktivität besaß.

Aus dem Ergebnis seiner Versuche zieht Crookes die Folgerung, daß die Aktivität des Urans nicht eine Eigenschaft dieses Stoffes selbst sei, sondern von einer Beimengung des letzteren herrühre, die er mit Uran-X bezeichnete. Er charakterisiert diesen Körper noch etwas näher. Mit dem Polonium der beiden Curies[1]) kann er nicht übereinstimmen, da er durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht fällbar ist. Ebensowenig kann er durch Hitze verflüchtigt werden wie das Polonium und sendet endlich im Gegensatz zu diesem neben α- auch β-Strahlen aus.

Trotz mannigfacher physikalischer Ähnlichkeiten ist er auch nicht mit Radium zu identifizieren, da sein chemisches Verhalten vollkommen abweicht. Radium fällt durch Schwefelsäure als Sulfat, während Uran-X gelöst bleibt und aus dem Filtrat durch Ammoniak oder Schwefelammon abgeschieden wird. Wenn bei Gegenwart von viel Baryumsalz wirklich ein Teil des Uran-X durch Schwefelsäure in Gemeinschaft mit Baryumsulfat gefällt werden kann, so beruht dies darauf, daß das ausscheidende Baryumsulfat mechanisch einige Partikel von Uran-X mit zu Boden reißt. Durch häufige Wiederholung derartiger Fällungen kann man schließlich das ganze Uran-X entfernen, woraus die bereits mitgeteilte Beobachtung von Becquerel über die Entaktivierung von Uran ihre Erklärung findet.

[1]) Compt. rend. 127, 175.

Becquerel selbst sucht diese Tatsache zu erklären, indem er wörtlich sagt:

„Die Beobachtungen von Crookes und von mir könnten den Gedanken erwecken, daß die Aktivität des Urans vielleicht einer kleinen Menge einer sehr stark aktiven Beimengung zu verdanken ist, daß das reine Uran dagegen inaktiv ist.

Indessen läßt die Tatsache, daß die Radioaktivität eines bestimmten Uransalzes des Handels stets die gleiche ist, woher auch das Metall stammen und nach welchen Methoden das Präparat behandelt sein mag, diese Hypothese wenig einleuchtend erscheinen. Da ja die Radioaktivität bei der technischen Verarbeitung abgeschwächt worden sein kann, so müßte man aus der gleichen Wirksamkeit folgern, daß die Uransalze ihre ursprüngliche Aktivität wiedergewinnen."

Zum eingehenden Studium der Radioaktivität des Urans zerlegte ich Salze dieses Stoffes nach den verschiedensten Methoden in aktive und inaktive Bestandteile. Die Trennung war jedoch in allen Fällen nur eine scheinbare, da nach 8 bis 9 Monate langem Liegen in den inaktiven Bestandteilen sich der gleiche Aktivitätsgrad wieder herstellte wie in dem ursprünglichen Material. Ebenso sank die Aktivität der anfänglich nach der Trennung stärkeren Fraktionen wieder auf den alten Wert zurück, so daß also schließlich ein vollkommener Ausgleich eintrat.

Wie bereits Soddy[1]) festgestellt hatte, verhält sich α- und β-Strahlung nicht analog bei den Trennungen des aktiven und inaktiven Urans. Er fand an dem durch fraktionierte Kristallisation von Uranylnitrat vermeintlich entaktivierten Uran noch alle Wirkungen der α-Strahlen. Die gleiche Beobachtung machte ich bei allen Trennungen von Uransalzen. Während die β-Aktivität aus einzelnen Teilen vollkommen verschwand, unterlag die Intensität der α-Aktivität nur sehr geringen Schwankungen. Auch die β-Aktivität glich sich bei längerem Verweilen wieder aus.

[1]) Proc. Chem. Soc. 18, 121.

Die Aktivität wird also in Uransalzen ständig neu produziert, bis ein bestimmtes Maximum erreicht ist. Dieses Maximum ist in allen Uranpräparaten das gleiche. Ich habe Uransalze der verschiedensten Herkunft nach längerem Liegen Aktivitätsprüfungen unterzogen und fand bei allen die gleiche Intensität an α- und β-Strahlung.

Hieraus ist mit Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß die Radioaktivität des Urans eine Eigenschaft des reinen Elements selbst ist; sie braucht aber eine gewisse Zeit, um nach vorhergehender Abschwächung wieder merkbar stark zu werden. Da sie durch Fraktioniermethoden angehäuft werden kann, so scheint sie materieller Natur, also ein Derivat beziehungsweise ein Umwandlungsprodukt des Uranatoms zu sein. Als solches betrachtet sie auch Boltwood,[1]) der noch weiter geht und Radium für ein Produkt des Zerfalls von Uran erklärt. Er untersuchte eine Reihe von Uranmineralien auf ihren Gehalt an Uran und Radium und fand diesen stets in einem konstanten Verhältnis. Nach Untersuchungen von H. N. Mc. Coy[2]) kommt in den Uranmineralien auf 300000 Teile Uran 1 Teil Radium. Die kurze Lebensdauer des Radiums, die nach verschiedenen Berechnungen nur 1050 Jahre betragen soll, zwingt zu der Annahme, daß dieser Stoff ständig neu produziert wird. Als Material für die Neuerzeugung von Radium können nur die Mineralien in Betracht kommen, in welchen dieser Stoff enthalten ist. Wie die Erfahrung gelehrt hat, kommt Radium nur in uranhaltigen Mineralien vor.[3])

Wenn man das Radium als ein Zerfallsprodukt des Urans ansieht, dann kann man begreifen, warum Uransalze in Lösung beigemengte Stoffe kräftig zu aktivieren vermögen, denn das Radium zerfällt selbst noch weiter und liefert dabei Zwischenprodukte von verschiedenem physikalischen und chemischen Verhalten, so daß eine ursprüngliche Beimengung von Uran als eine Quelle von analytisch verschiedenen Materien aufzufassen ist,

[1]) Engin. and Mining Journ. 77, 756. [2]) Ber. 37, 2641.

[3]) Die Theorie der Entstehung von Radium aus Uran hat energische Vertreter in Rutherford und Soddy gefunden. Proc. Royal. Soc. 73, 493.

die bei nachfolgenden Trennungen sich vom Uran sondern lassen, die aber den beigemengten, anfänglich inaktiven Substanzen folgen können und so deren „induzierte" Aktivität bewirken.

Gegen die eben erwähnte Ansicht von dem Zerfall des Uranatoms in Radium muß aber eine sehr gewichtige Tatsache gestellt werden.

Wie Rutherford und die beiden Curies ausdrücklich feststellten, senden alle Radiumpräparate im festen oder gelösten Zustande eine gasförmige Emanation aus, die überall, wo sie hingelangt, vorübergehende Aktivität erzeugt. Wenn man z. B. von einer Radiumsalzlösung das Wasser abdestilliert, so nimmt dieses sehr bedeutende Aktivität mit, die im Laufe von zirka 6 Tagen erlischt.

Im Gegensatz zu den Radiumpräparaten sind alle Uranverbindungen unfähig, zu emanieren, wie insbesondere dadurch nachgewiesen werden konnte, daß große Mengen Uransalz längere Zeit in wässeriger Lösung belassen wurden, um dann durch Destillation vom Wasser getrennt zu werden. Das gesamte Destillat vermischte ich im einen Falle mit einigen Kubikzentimetern Baryumchlorid-, im anderen mit Bleinitratlösung. Diese Stoffe werden bekanntlich durch Radiumemanation sehr stark aktiviert und hätten nach dem Einengen Aktivität zeigen müssen, falls überhaupt Uransalz Radium und damit dessen Emanation entwickelt. Aber weder das Baryum- noch das Bleipräparat gaben auf der photographischen Platte oder am Elektroskop irgendwelche Effekte.

Dagegen läßt sich die Aktivität des Urans auf andere Stoffe in gemischter Lösung übertragen. Wird eine Uransalzlösung mit Baryumsalz eingedampft, dann wieder gelöst und das Baryum mit Schwefelsäure gefällt, so besitzt das Baryumsulfat ziemlich stark induzierte Aktivität.[1]) Ebenso läßt sich Blei induzieren, indem man aus einer gemeinschaftlichen Lösung von Uransalz und geringen Mengen Bleisalz das letztere mit Schwefelwasserstoff ausfällt.

[1]) Vgl. K. A. Hofmann, Wölfl und Gonder, Ann. d. Phys. 15, 2067.

Experimenteller Teil.

Darstellung gut leuchtender Zinkblenden nach Henry.

Eine Zinkchloridlösung in Wasser wird mit Ammoniak übersättigt bis der anfangs ausgeschiedene Niederschlag von Zinkoxydhydrat wieder in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht. Diese Lösung bleibt einen Tag lang stehen, damit die für die Phosphoreszenz schädlichen Beimengungen des Zinkchlorids wie Eisen, Aluminium und Blei quantitiv ausfallen können. Die so ausgeschiedenen Hydrate werden abfiltriert, und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, oder Schwefelammon zugegeben, bis sich der voluminöse Niederschlag von Zinksulfid vollkommen abgeschieden und zu Boden gesetzt hat. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und schließlich im bedeckten Tiegel im Rößler Ofen erhitzt.[1])

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Dahms[2]) fand ich, daß sich nach Henrys Angabe keine gleichmäßig guten Resultate erhalten lassen. Als Ausgangsmaterial diente mir ein von der Firma Marcquardt & Co. in Bonn geliefertes Chlorzink.

Zum Trocknen brachte ich den Niederschlag auf einem Tonteller in den Trockenkasten von 100°. Nach dem Trocknen wurde das Sulfid zunächst in einem Porzellanmörser möglichst fein verrieben, dann mit dem halben Gewicht Schwefel ver-

[1]) Die Temperatur des Ofens betrug über 1000°, da ein Tiegel aus Gußeisen bei voller Flamme zu starkem Schmelzen kam.

[2]) Ann. d. Phys. 13, 445.

mengt und diese Mischung in einem bedeckten Porzellantiegel, der wiederum in einem hessischen Tiegel stand, im Rößler Ofen bei voller Flamme 25—30 Minuten lang geglüht. Nach dem Abkühlen wird die Substanz dem Ofen entnommen und 15 bis 20 Minuten lang dem Tageslicht ausgesetzt. Dann kann man sie im Dunkelzimmer auf ihre Phosphoreszenz prüfen.

Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen erkannte ich sehr bald, daß eine Vermengung mit Schwefel keinen Einfluß auf das Eintreten der Phosphoreszenz ausübt. Dagegen spielt die Temperatur, bei welcher die Sulfide geglüht werden, eine ganz bedeutende Rolle. Als ich einen neuen Ofen an Stelle des sonst von mir verwendeten benutzte, blieb der Leuchteffekt bei einzelnen Präparaten ganz aus, bei anderen hatte er abgenommen. Offenbar war durch die zu hohe Temperatur, welche durch den neuen Ofen erzeugt wurde, eine teilweise Veränderung des Schwefelzinks erfolgt.

Präparate aus Zinkammonsulfat.

Das zur Verwendung gelangte Zinkammonsulfat stellte ich aus Zinksulfat des Handels auf folgende Weise her:

1 kg Zinksulfat wurde in einer Mischung von 1,481 kg Ammoniak gewöhnlicher Konzentration (1000 : 8) und der zur vollständigen Neutralisation nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure (20%) unter Erwärmen gelöst. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind genau zur Bildung von Zinkammonsulfat erforderlich. Die Lösung wird durch einen Heißwassertrichter filtriert und erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden Kristalle werden durch Filtrieren von der Mutterlauge getrennt, nochmals in heißem Wasser gelöst und umkristallisiert. Um möglichst reine, von Mutterlauge freie Kristalle zu erhalten, empfiehlt es sich, die gesättigte Lösung sofort in eine mit Eis gekühlte Kristallschale einfließen zu lassen.

Die Mutterlauge wurde nicht weiter auf Kristalle verarbeitet, um absolut sicher zu gehen, daß nur ganz reine Kristalle zur Anwendung kamen.

Sofern die Annahme, daß das Leuchten des Zinksulfids unter dem Einfluß der dem Zinkchlorid beigemengten Verunreinigungen zustande kommt, richtig war, konnten auch die Zusätze bei der Herstellung der Präparate aus Zinkammonsulfat diesem als Ausgangsmaterial zugegeben werden.

Es wurden deshalb je 20 g Zinkammonsulfat vermengt mit 4 g Chlorkalium und etwa 0,004 g Thalliumchlorür, Kalium bichromat oder Kupferchlorür und nach Henrys Methode auf Zinkblende verarbeitet. Wismutnitrat und Manganchlorür wurden erst vor der Schwefelwasserstofffällung zugesetzt, da sie beide durch Ammoniak fällbar sind, somit also nicht mit in den Sulfidniederschlag gekommen wären.

Präparate aus Zinkammonsulfat, Alkalichlorid und Magnesiumsalz.

20 g Zinkammonsulfat wurden mit 4 g Chlorkalium und 0,2 g Magnesiumchlorid in etwa 400 ccm Wasser gelöst, schwach angesäuert, um bei der Zugabe von Ammoniak das Magnesiumsalz in Lösung zu halten. Der Sulfidniederschlag wurde nicht weiter ausgewaschen, um das Alkalisalz und Magnesiumchlorid nicht aus dem Niederschlag zu entfernen. Die Menge des Magnesiumsalzes war von vorneherein größer gewählt worden als bei den früher angewandten Zusätzen, da Magnesium nur mechanisch an dem Sulfidniederschlag haften bleibt, somit der größte Teil in das unbenutzte Filtrat kommt.

Die durch schließliches Glühen dargestellten Präparate sind feinkristallinisch, schwach gelblich gefärbt und sind aus dem Tiegel nach dem Glühen als lockeres Pulver leicht zu entfernen. Erst nach vollständiger Abkühlung tritt die Phosphoreszenz ein. Die Präparate leuchten mit starkem grünen Licht.

An Stelle von Chlorkalium wird mit Vorteil der gleiche Gewichtsteil Chlornatrium verwendet, und statt des Magnesiumchlorides leistet die gleichen Dienste Magnesiumsulfat. Dagegen kann nicht, wie ausdrücklich betont zu werden verdient, das

Alkalichlorid durch das entsprechende Sulfat ersetzt werden, ohne die Phosphoreszenz ganz bedeutend herabzumindern, ja fast ganz auszulöschen.

Mit gereinigten Substanzen wird der gleiche Erfolg erzielt bezüglich der Phosphoreszenz.

Reines Magnesiumsulfat wurde erhalten durch mehrfaches Umkristallisieren von Magnesiumsulfat mit Kaliumsulfat als Magnesiumkaliumsulfat; reines Chlorkalium aus mehrfach umkristallisiertem Kaliumchlorat durch starkes Glühen. Chlornatrium wurde in bekannter Weise aus einer gesättigten Kochsalzlösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff ausgefällt, dieser Vorgang mehrfach wiederholt und endlich das reine Salz mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen.

Der Zusatz der gereinigten Substanzen geschah in gleicher Weise, wie dies vorhin beschrieben wurde.

Die übrigen Zusätze an Schwermetallen wurden ebenfalls, soweit sie nicht durch Ammoniak fällbar sind, dem Zinkammonsulfat von Anfang an zugegeben und gemeinsam mit diesem und den übrigen Beimengungen an Alkali- und Magnesiumsalz in Lösung gebracht. Zinn wurde als Zinnammoniumchlorid verwendet, da dies von den Salzen des Zinns am leichtesten rein herzustellen ist, und somit keine Gefahr vorliegt, daß noch anderweitige Beimengungen mit in den Sulfidniederschlag kommen.

Selen kam als Dioxyd zur Verwendung. Durch den Schwefelwasserstoff findet teilweise Reduktion zu elementaren Selen statt, so daß das Sulfid in der Hauptsache freies Selen als Beimengung enthält.

Anbei folgt eine Übersicht über die verschiedenen Präparate nach Stärke ihres Phosphoreszenzlichtes geordnet. Es ist darin angegeben, wie das Ausgangsmaterial zusammengesetzt war.

I. Sehr kräftig phosphoreszierend:

1. 100 Teile Zinkammonsulfat
   20 „ Chlornatrium

1 Teil Magnesiumchlorid
0,02 Teile Manganosulfat.
Schöne goldgelbe Phosphoreszenz.

2. 100 Teile Zinkammonsulfat
20 „ Chlornatrium
1 „ Magnesiumsulfat
0,02 „ Selendioxyd.

3. 100 „ Zinkammonsulfat
20 „ Chlornatrium
1 „ Magnesiumsulfat
0,02 „ Zinnamoniumchlorid.

4. 100 „ Zinkammonsulfat
20 „ Chlornatrium
1 „ Magnesiumsulfat
0,02 „ Uranylnitrat.

II. Nach Tageslichtbelichtung kräftig phosphoreszierend:

1. 100 Teile Zinkammonsulfat
20 „ Chlornatrium
1 „ Magnesiumsulfat
0,02 „ Cadmiumsulfat.
Gelbgrüne Phosphoreszenz.

2. 100 Teile Zinkammonsulfat
20 „ Chlornatrium
1 „ Magnesiumsulfat
0,02 „ Kupferchlorür.

III. Nach Tageslichtbelichtung mäßig phosphoreszierend:

1. 100 Teile Zinkammonsulfat
20 „ Chlornatrium.
Spuren von Calcium- und Magnesiumchlorid.

2. 100 Teile Zinkammonsulfat
20 „ Magnesiumsulfat.

3. Blende aus Kahlbaumschem Zinkchlorid.

IV. Sehr schwach nach Tageslichtbelichtung phosphoreszierend:

1. Käufliche Blende auf Zinksulfid verarbeitet.
2. 100 Teile Zinkammonsulfat
   20 „ Kaliumsulfat
   1 „ Magnesiumsulfat.
3. 100 „ Zinkammonsulfat
   20 „ Chlornatrium
   1 „ Magnesiumsulfat
   0,02 „ Kaliumbichromat.

V. Nach Tageslichtbelichtung überhaupt nicht phosphoreszierend:

1. Zinkammonsulfat.
2. 100 Teile Zinkammonsulfat
   1 „ Magnesiumsulfat.
3. 100 „ Zinkammonsulfat
   0,02 „ Kupferchlorür.
4. 100 „ Zinkammonsulfat
   20 „ Chlorkalium
   0,02 „ Thalliumchlorür.

Soweit nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist, wiesen die Präparate grüne Lumineszenz auf.

Darstellung von Calciumwolframatpräparaten.

Man gibt zu einer Lösung von kristallisiertem Calciumchlorid in Wasser reines Natriumwolframat (im vorliegenden Falle wurde ein Handelspräparat direkt ohne Reinigung verwendet) bis zur vollständigen Abscheidung des Calciums, der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller im Trockenkasten bei etwa 100° getrocknet. Die vollständig trockene Substanz muß dann analog dem Verfahren bei der Herstellung Sidotscher Blenden nach dem Pulverisieren in einem Porzellantiegel im Gasofen mit voller Flamme geglüht werden. Die verschiedenen Zusätze werden dem Calcium-

chlorid vor der Fällung mit Natriumwolframat zugegeben. Als Zusätze wurden möglichst die gleichen Schwermetalle verwendet, um bei den im Nachfolgenden beschriebenen Kathodenstrahlenbelichtungen zum Vergleich herangezogen werden zu können.

Kathodenstrahlenbelichtungen.

Zur Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wurden Proben der einzelnen Präparate in eine eigens zu diesem Zweck angefertigte Kathodenröhre gebracht. Als Kathode diente ein kreisförmiges Stück Aluminiumblech im oberen Ende der Röhre, als Anode ein Ring aus Aluminiumdraht im mittleren Teil der Röhre. Der Kathode gegenüber befand sich ein eingeschliffener Glasstopfen, welcher ein Schälchen zur Aufnahme der Substanz trug. Die Röhre konnte mit Hilfe einer kombinierten Wasserstrahl-Quecksilberluftpumpe innerhalb 45 Minuten auf das Vakuum des Kathodenlichtes gebracht werden. Um zu verhindern, daß bei der Bestimmung des Spektrums der einzelnen Präparate die im Innern der Röhre befindlichen Gase störend einwirken könnten, wurde die ganze Röhre mit lichtdichtem schwarzen Papier umkleidet und nur gegenüber dem die Substanz tragenden Schälchen eine rechteckige Öffnung freigelassen, auf welche der Spalt des Spektralapparates einzustellen war. Die einzelnen Spektren ließen sich mit der Skala des Apparates genau feststellen. Zur Bestimmung der Wellenlängen dienten in bekannter Weise die Spektren der Alkalien und die Fraunhoferschen Linien, mit deren Hilfe die Skala des Apparates geaicht wurde.

In der folgenden Tabelle habe ich unter die Spektren der einzelnen Sidotschen Blenden mit Schwermetallzusatz jeweils die Spektren der Calciumwolframate mit gleichem Metallzusatz gesetzt, um so eine bessere Übersicht zu geben.

Blende aus Zinkammonsulfat Natriumchlorid und einem Zusatz von Manganosulfat.

Farbe der Lumineszenz: goldgelb.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Roter Streifen	624,0
Kontinuierliches Spektrum mit abnehmender Intensität nach der Seite der kleineren Wellenlänge	614,0—565,0
Grüner, etwas unscharfer Streifen	555,0
Breiter grüner Streifen	540,5
Dann schwach kontinuierlich weiter in grün.	
Grüner Streifen mit starker Lichtintensität	516,5
Schwach kontinuierlich weiter bis blau.	
Starker blauer Streifen	485,0
Undeutlicher blauer Streifen	462,5
Starker blauvioletter Streifen	448,0
Starker violetter Streifen	433,0

Calciumwolframat mit $\frac{1}{5000}$ Manganosulfatzusatz.
Farbe der Lumineszenz: hellblau.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Rein kontinuierliches Spektrum	623,5—425,0

Blende aus Zinkammonsulfat, Natriumchlorid und Magnesiumsulfat sowie einem Zusatz von $\frac{1}{5000}$ Uranylnitrat.
Farbe der Lumineszenz: stark hellgrün.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Kontinuierliches Spektrum	635,6—422,9

Calciumwolframat mit $\frac{1}{5000}$ Uranylnitrat.
Farbe der Lumineszenz: hellblau.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Ein rotes Band ist sehr schwach sichtbar.	
Schwacher gelber Streifen, schwer erkennbar	562,5
Schwache grüne Lichtemission	539,0—535,0
Schwaches grünes Band	516,5—480,2
Blauer Streifen	461,0
Kaum erkennbarer blauvioletter Streifen	432,1
Deutlicher breiter violetter Streifen	423,7

Blende aus Zinkammonsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und $\frac{1}{5000}$ Wismutzusatz.

Farbe der Lumineszenz: grünblau.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Von rot bis gelb kontinuierlich mit zunehmender Intensität nach der Seite der kleineren Wellenlänge, aber ziemlich lichtschwach	624,0—576,5
Breites grünes Band	552,5—537,0
Unklare grüne Lichtemission	520,5
Blaues Band	477,3—468,0
Violettes Band	433,0—424,8

Calciumwolframat mit $\frac{1}{5000}$ Wismutnitratzusatz.

Farbe der Lumineszenz: hellblau.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Kontinuierliches Spektrum mit einem Lichtstreifen bei	590,5
und einem zweiten Streifen bei	540,5

Blende aus Zinkammonsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und $\frac{1}{5000}$ Kupferchlorürzusatz.

Farbe der Lumineszenz: grün.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Unklarer gelber Streifen	592,5
Gelbgrüner Streifen	565,0
Grüner Streifen	540,5
Sonst kontinuierlich	685,8—462,5
Violettes Band mit ziemlicher Intensität	438,7—423,7

Calciumwolframat mit $\frac{1}{5000}$ Kupferzusatz.

Farbe der Lumineszenz: grün.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Kontinuierliches Spektrum	622,3—423,4
Grüner Streifen	565,0
Grüner Streifen	540,5

Blende aus Zinkammonsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und $\frac{1}{5000}$ Cadmiumsulfat.

Farbe der Lumineszenz: hellblau.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Sehr schwacher roter Streifen	620,8
Kontinuierliches Spektrum mit matter Lichtemission und der Hauptstärke	590,5—477,0 540,5
Blauer Streifen	469,5
Schwaches blaues Band	469,5—443,0
Intensiver, scharf begrenzter Streifen	425,8

Calciumwolframat mit $\frac{1}{5000}$ Cadmiumsulfatzusatz.

Farbe der Lumineszenz: hellblau.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Gelbe Bande	584,6—565,0
Hellgrüne Bande mittlerer Intensität	555,0—539,0
Schwache Lichtemission	535,0—481,8
Blaues Band mäßiger Intensität	481,8—472,4
Blauviolettes Band	442,0—435,0
Violettes Band	433,0—426,8

Blende aus Zinkammonsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und $\frac{1}{5000}$ Strontiumchlorid.

Farbe der Lumineszenz: hellgrün.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Lichtschwaches rotes Band	590,5—565,0
Undeutlicher gelber Streifen	565,0
Schwache grüngelbe Lichtemission	565,0—540,5
Sehr starker grüner Streifen	537,0
Mäßige Emission	537,0—516,5
Undeutlicher grüner Streifen	516,5
Sehr starkes blaues Band	485,0
Schwache blaue Lichtemission	485,0—433,0
Starkes violettes Band	433,0—432,1

Blende aus Zinkammonsulfat, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und $\frac{1}{5000}$ Selendioxyd.

Farbe der Luminiszenz: grün.

	Wellenlänge in $\mu\mu$
Kontinuierliches Spektrum	624,0—510,6
Erhöhte Lichtemission	540,5
Blauer Streifen	469,5
Violettes Band	425,8—422,9

Ein sehr gut leuchtendes Präparat Sidotscher Blende der Firma Buchler & Co. in Braunschweig gab ein kontinuierliches Spektrum, ebenso wie die von mir hergestellten Präparate aus Zinkammonsulfat, Chloralkali und Magnesiumsalz ohne Zusatz von Schwermetall.

Allen Spektren von Schwefelzink kommen zufolge obiger Übersicht folgende Banden und Streifen gemeinsam zu:

433—423, 462 und 540. Eine Ausnahme macht nur das Kupferspektrum, in welchem die beiden letzteren Streifen gänzlich fehlen.

Große Ähnlichkeit weisen die Spektren von Mangan und Strontium miteinander auf. Wir finden in beiden gemeinsam folgende Streifen: 555, 516, 485. Doch besitzen auch beide Metalle Streifen, die für jedes einzelne charakteristisch sind. Es sind dies bei Mangan folgende: 624 und 448, bei Strontium 537.

Die übrigen Metalle haben ebenfalls je besonders charakteristische Streifen oder allgemein Emissionen. Kupfer bei 592, Kadmium bei 620,8, Wismut bei 520,5. Für Selen ist keine besondere Emission aufzufinden.

Ein Vergleich mit den Emissionsspektren der Calciumwolframate zeigt sofort, daß in keiner Weise Analogie vorhanden ist. Der auffallendste Unterschied liegt bei den Spektren von Uran und Mangan vor. Uran erzeugt in der Sidotschen Blende kein diskontinuierliches Spektrum, im Wolframat dagegen ein sehr wohl ausgeprägtes. Bei Mangan liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, hier besitzt das Zinksulfid ein diskontinuierliches, das Wolframat ein kontinuierliches Spektrum. Weiterhin stimmen die verschiedenen Emissionen der Schwermetalle im Spektrum der Zinkblenden nicht mit denen der gleichen Metalle im Spektrum der Calciumwolframate überein.

Endlich besteht noch ein weiterer Unterschied allgemeiner

Natur zwischen den Spektren der Zinkblenden und Calciumwolframate darin, daß letztere keine charakteristische Emissionen gleicher Wellenlänge gemeinsam in verschiedenen Spektren haben, wie dies von den Zinkblenden oben ausdrücklich festgestellt wurde. Nur die Spektren von Kupfer und Wismut haben einen gemeinsamen Streifen bei 540.

Prüfung auf Becquerelstrahlen.

Die Prüfung auf Becquerelstrahlen geschah bei Sidotscher Blende und Calciumwolframaten in derselben Weise wie bei Uranpräparaten.

Die Untersuchung auf α-Aktivität wurde mit Hilfe eines Elektroskopes, das nach Angaben von Elster und Geitel[1]) von der Firma Günther und Tegetmeyer in Braunschweig hergestellt wird, geführt. Die Messungen geschahen in der jetzt üblichen Form unter Berücksichtigung der für einen Spannungsabfall von 120 auf 30 Volt erforderlichen Zeit.

Zur Prüfung der durchdringenden β-Strahlung wurden die zu untersuchenden Substanzen auf lichtdichtes Papier gegen die Schichtseite der photographischen Platte gelegt und nach 24stündiger Einwirkung bei normaler Entwickelung die Belichtungseffekte verglichen.

Wie schon an früherer Stelle kurz angedeutet wurde, konnten mit Hilfe der obigen Methoden an keinem Präparat von Sidotscher Blende oder von Calciumwolframat irgendwelche radioaktive Wirkungen nachgewiesen werden. Die verschiedensten Präparate von Zinkblende wurden unmittelbar nach starker Belichtung mit direktem Sonnenlicht oder dem durch eine Quarzlinse konzentriertem Licht einer Bogenlampe in der angegebenen Weise auf Radioaktivität geprüft, ohne daß jemals der erwartete Erfolg eingetreten wäre. Ebensowenig waren Kathodenstrahlen imstande, Zinkblende oder Calciumwolframat auch nur im geringsten zu aktivieren.

[1]) Phys. Zeitschr. 1, 11; 2, 133.

Die Aktivität des Urans.

Fraktionierte Kristallisation von Kaliumuranyloxalat.

Nach Posenheim[1]) ist die Zusammensetzung von Kaliumuranyloxalat folgende: $K_2O \cdot 2\,UrO_3 \cdot 3C_2O_3 + 4H_2O$; demzufolge kommt auf zwei Moleküle Uranyloxalat ein Molekül Kaliumoxalat. Zur Darstellung dieses Salzes wurden deshalb 500 g Uranylnitrat, 400 g Kaliumoxalat und 100 g freie Oxalsäure in heißem Wasser in einer Porzellanschale gelöst, die Lösung filtriert und erkalten gelassen. Aus der Lösung schieden sich Kristalle von reinem Kaliumuranyloxalat aus, die nach der Trennung von der Mutterlauge zur fraktionierten Kristallisation verwendet wurden. Zu diesem Zweck löste ich die gesamte Kristallmasse von neuem in heißem Wasser auf und dampfte die Lösung ein, bis sich etwa der fünfte Teil der festen Substanz abgeschieden hatte. Dieses Verfahren wurde noch viermal wiederholt, bis die ganze, anfänglich gelöste Masse in fünf Fraktionen zerlegt war.

Zur Prüfung auf Aktivität verglühte ich kleine Proben der einzelnen Fraktionen in einem Hempelofen und untersuchte das so erhaltene Kaliumuranat in der oben geschilderten Weise auf α- und β-Strahlung.

Die beiden ersten Fraktionen besaßen keine β-Aktivität mehr, während diese in den übrigen Fraktionen von der dritten nach der fünften gleichmäßig zunahm. Umgekehrt verhielten sich die einzelnen Fraktionen hinsichtlich der α-Aktivität: hier waren die ersten Fraktionen stärker aktiv als die letzten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

[1]) Zeitschr. f. a. Chemie 20, 284.

Entladungsdauer des Elektroskops unter Einwirkung

der 1. Fraktion	2′ 25″
„ 2. „	2′ 35″
„ 3. „	2′ 35″
„ 4. „	2′ 50″
„ 5. „	3′ 00″
nicht aktiver Vergleichssubstanz: Gips	3′ 35″

Extraktion von Uranylnitrat mit Äther.

In einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt wurden 100 g reinstes Uranylnitrat (Handelspräparat) mit 200 ccm gewöhnlichem wasserhaltigen Äther vom spezifischen Gewicht 0,722 überschichtet, der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und auf ein schwach siedendes Wasserbad gestellt. Nach einstündigem Erhitzen bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine wässerige und eine ätherische, während ein Teil der Kristalle ungelöst zurückblieb. Die beiden Lösungen wurden von dem festen Kristallrückstand abgegossen und im Scheidetrichter getrennt. Nach Wiedervereinigung des wässerigen Teiles mit dem festen Rückstand fand nochmalige Extraktion mit 100 ccm Äther in gleicher Weise wie vorher statt, wobei die gesamte Kristallmenge in Lösung ging wiederum unter Bildung einer ätherischen und einer wässerigen Schicht.

Die so erhaltenen drei Lösungen, zwei ätherische und eine wässerige, wurden zur Trockne verdampft, und die ausgeschiedenen Kristalle auf Aktivität geprüft.

Der erste ätherische Auszug erwies sich auf der Platte als vollständig wirkungslos, während der zweite schwach und der wässerige Rückstand stark β-aktiv waren.

Die Intensitäten der α-Aktivität sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Entladungsdauer des Elektroskops unter Einwirkung

des 1. ätherischen Auszuges	1′ 25″
„ 2. „ „	1′ 55″
„ des wässerigen Rückstandes	2′ 30″
von nicht aktiver Vergleichssubstanz	3′ 25″

Somit liegen auch in diesem Falle die Verhältnisse bei α- und β-Aktivität gerade umgekehrt. Die α-Aktivität häuft sich in den leichter ätherlöslichen Teilen an, während die β-Aktivität in den schwerer löslichen Anteilen zurückbleibt.

Fraktionierte elektrolytische Zerlegung von Uranylnitrat.

Der elektrische Strom zerlegt Uranylnitrat unter Bildung von hydratischem Uranoxyd und Zersetzungsprodukten der Salpetersäure. Diese Tatsache benutzte ich, um eine Uranylnitratlösung in fünf Teile zu zerlegen, deren Aktivität wiederum einer genauen Prüfung unterzogen werden sollte.

Die Ausführung des Versuches gestaltete sich folgendermaßen:

Eine Lösung von 800 g Uranylnitrat in 2 l Wasser wurde in einer Porzellanschale auf eine Temperatur zwischen 50° und 60° erwärmt, und vermittelst eines Stromes von 2—3 Ampères zerlegt. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 36 Zellen. Die Elektroden bestanden aus Platinblechen. Um eine möglichst feine Verteilung des ausfallenden Uranhydroxyds zu erreichen, hielt ein durch eine Wasserturbine betriebener Rührer die Lösung in ständiger Bewegung.

Ich elektrolysierte so lange bis $^1/_5$ der gesamten gelösten Masse ausgeschieden war. Die Operation wurde so oft wiederholt, bis $^4/_5$ des gelösten Urans in vier gleichen Fraktionen vorlagen, der Rest wurde durch Eindampfen in fester Form erhalten.

Die Abscheidung einer jeden Fraktion erforderte 3 Tage,

da die zum Teil als solche frei werdende Salpetersäure wieder lösend einwirkte.

Die Aktivität der fünf Fraktionen wurde wiederum durch Messung am Elektroskop und durch Einwirkung auf die photographische Platte festgestellt.

Dabei ergab sich, daß die β-Aktivität in die am schwersten zersetzbaren Teile überging und aus den beiden ersten Abscheidungen verschwunden war, während die α-Aktivität im entgegengesetzten Sinne sich verschoben hatte.

Entladungsdauer des Elektroskops unter Einwirkung

der 1. Abscheidung	2′ 25″
„ 2. „	2′ 30″
„ 3. „	2′ 45″
„ 4. „	2′ 45″
des Rückstandes	2′ 50″
von nicht aktiver Vergleichssubstanz	4′ 10″

Reduktion von Uranylsalz zu Uranosalz.

Nach meinen eigenen Beobachtungen läßt sich eine Uranylsalzlösung elektrolytisch an der Kathode reduzieren. Da die Reduktion nur langsam vor sich geht, eignete sie sich ganz besonders für die Zwecke meiner Arbeit, da ja beobachtet werden sollte, ob die Aktivität bei einer unvollkommenen Reduktion in bestimmten Teilen des Uransalzes angehäuft werden könnte. Am brauchbarsten erwies sich zu diesem Versuch eine Uranylsulfatlösung bei Gegenwart von Ammonsulfat. Das hier verwendete Uranylsulfat erhielt ich durch Fällen einer Uranylnitratlösung mit Ammoniak und Auflösen dieses Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure. Die in einer Kristallisierschale befindliche Lösung wurde der Elektrolyse durch einen Strom von 0,4 Ampères und 3,5—4,0 Volt unterworfen.

Um den störenden Einfluß der anodischen Oxydation zu umgehen, ist es vorteilhaft, als Anode eine mit Schwefelsäure beschickte Tonzelle zu benutzen, in welche ein Platinblech eintaucht. Als Kathode benutzte ich eine Platinspirale. Der Verlauf des Prozesses ist an der zunehmenden Grünfärbung der Uranlösung zu erkennen; er kann durch mäßiges Erwärmen beschleunigt werden. Genauere Untersuchungen über die bei diesem Prozeß sich abspielenden Vorgänge wurden als nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehörig außer acht gelassen.

Die Trennung des Uranosulfates von dem nicht reduzierten Uranylsulfat führte ich mit einer heiß gesättigten Oxalsäurelösung aus, wodurch nur ersteres als Uranooxalat ausfällt, während letzteres in Lösung bleibt.

Zur Prüfung auf Aktivität wurde das Uranooxalat direkt verglüht, Uranylsulfat dagegen erst mit Ammoniak gefällt und dann geglüht.

Durch die erwähnte elektrolytische Reduktionsmethode gelang keine vollständige Trennung von aktiven und inaktiven Bestandteilen. Beide Teile besaßen β-Aktivität, die nur in dem reduzierten Teil von etwas größerer Intensität war.

Die Prüfung auf α-Aktivität hatte folgendes Ergebnis:

Entladungsdauer des Elektroskops unter Einwirkung

des nicht reduzierten Teiles	1′ 25″
des reduzierten Teiles	1′ 35″
von nicht aktiver Vergleichssubstanz	1′ 50″

Somit unterlag auch die α-Aktivität nur geringen Schwankungen.

Als Gesamtresultat aller Untersuchungen ergab sich, daß die β-Aktivität von Uransalzen im allgemeinen bei Fraktioniermethoden in den leichter wasserlöslichen Teilen angehäuft werden

kann, und daß sich die α-Aktivität gerade umgekehrt verhält. Auch bei elektrolytischen Zersetzungsmethoden wird die β-Aktivität und α-Aktivität in verschiedenen Anteilen aufgespeichert. Wenn man nun die Aktivität des Urans, wie dies an früherer Stelle geschehen ist, als ein Umwandlungsprodukt materieller Natur des Urans betrachtet, so müßte man aus den obigen Tatsachen notwendigerweise den Schluß ziehen, daß das Uran zweierlei Derivate erzeugt, ein α-aktives und ein β-aktives. Indessen ist die Zerlegung von Uran in verschieden aktive Komponenten nur eine scheinbare, da nach 14 Monate langem Liegen wieder ein vollkommener Ausgleich eintritt.

Nach dieser Zeit wurden alle Präparate einer Prüfung auf Aktivität unterzogen und mit Präparaten anderen Ursprungs verglichen.

Zu diesem Zweck benutzte ich ein mir zur Verfügung gestelltes Präparat von Uranoxydoxydul aus Euxenit und ein gleiches aus rohem technischen Natriumuranat. Das letztere wurde in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak und Schwefelammon gefällt, der Niederschlag nach dem Abfiltrieren mit heißer Ammonkarbonatlösung digeriert. Nach dem Erkalten scheidet sich das in Lösung gegangene Uran in schönen hellgelben Kristallen von reinem Uranylammoniumkarbonat aus, die durch Glühen in Uranoxydoxydul übergeführt werden können.

Die β-Strahlung war bei sämtlichen Präparaten von gleicher Stärke. Die Intensitäten der α-Aktivität gibt die nachfolgende Tabelle an. Die kleinen Differenzen, die in dieser Übersicht enthalten sind, können teils auf nicht vollkommene Reinheit der Präparate teils auf nicht zu vermeidende Beobachtungsfehler bei der Ablesung des Elektroskops, die mit bloßem Auge geschieht, zurückgeführt werden, so daß man im allgemeinen die Intensitäten als vollkommen gleichwertig betrachten kann.

Entladungsdauer des Elektroskops unter Einwirkung

1. nicht aktiver Vergleichssubstanz	1′ 40″
2. Ätherauszug I	1′ 00″
3. „ II	1′ 00″
4. Rückstand von den Ätherauszügen	0′ 56″
5. Uranylkaliumoxalat I. Fraktion	0′ 56″
6. „ II. „	0′ 58″
7. „ III. „	0′ 58″
8. „ IV. „	1′ 00″
9. „ V. „	0′ 57″
10. Uranoxydoxydul aus technischer Sodalösung	1′ 01″
11. I. elektrolytische Abscheidung	1′ 01″
12. II. „ „	1′ 00″
13. III. „ „	0′ 59″
14. IV. „ „	1′ 00″
15. Uranoxydoxydul aus Euxenit	1′ 01″

Es folgt aus diesen Versuchen mit Sicherheit, daß Uran als Element[1]) radioaktive Eigenschaften besitzt, deren Intensität nur vorübergehend vermindert werden kann. Bei längerem Aufbewahren stellt sich in allen Uranpräparaten jeglicher Herkunft immer wieder der gleiche Aktivitätsgrad ein. Die Intensität der Uranstrahlung ist stets die gleiche, einerlei welchen Ursprungs das Uran ist.

[1]) Vgl. K. A. Hofmann, Wölfl und Gonder, Ann. d. Phys. 15, 617.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Ducca, wurde geboren am 16. August 1880 zu Frankfurt a/M. als Sohn des Fabrikbesitzers Friedrich Wilhelm Ducca. Vom Frühjahr 1887 bis Frühjahr 1890 besuchte ich die Vorschule zum Realgymnasium zu Frankfurt a/M., trat dann in das dortige städtische Gymnasium ein. Im Herbst 1897 verließ ich diese Anstalt und bereitete mich durch Privatunterricht auf die Oberprima der Oberrealschule zu Frankfurt a/M. vor. Mit dem Reifezeugnis dieser Anstalt ging ich auf die Universität Marburg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Dieses Studium setzte ich auf den Universitäten Zürich und München fort. Im Herbst 1904 bestand ich zu Kassel das lateinische Ergänzungsexamen und erwarb mir damit das Zeugnis der Reife eines Realgymnasiums.

Die beiliegende Dissertation

„Über lumineszierende Stoffe und die Radioaktivität des Urans“

fertigte ich im chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München unter Leitung des Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann in den Jahren 1904 und 1905 an.